Experimentelle Untersuchungen

über den

Einfluss der Concentration und der Temperatur einiger wässriger Salzlösungen auf ihre Oberflächenspannung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

Philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Ochsé
aus Köln-Ehrenfeld.

München 1890.
Druck von R. Oldenbourg.

Experimentelle Untersuchungen

über den

Einfluss der Concentration und der Temperatur einiger wässriger Salzlösungen auf ihre Oberflächenspannung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

Philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Ochsé
aus Köln-Ehrenfeld.

München 1890.
Druck von R. Oldenbourg.

Referent: **Herr Privatdocent Dr. P. Mönnich.**

I.

Die hervorragendsten Arbeiten über die Capillaritätsconstanten wässeriger Salzlösungen verfassten Quincke[1]), Volkmann[2]), Rother[3]), und Traube[4]). Dieselben bestimmten den Werth der wirklichen und specifischen Cohäsion bei 15° C. durch Beobachtung der Steighöhe in Capillarröhren, Quincke ausserdem durch Messung von Luftblasen, und stellten Gesetze über den Einfluss der Concentration auf die Cohäsionsconstanten auf. Brunner[5]) Buys-Ballot[6]), Frankenheim[7]), Wolf[8]), Buliginsky[9]), Sondhauss[10]), Schiff[11]) und Timberg[12]) untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Cohäsionsconstanten von Flüssigkeiten, doch zogen die meisten ausser Wasser nur organische Flüssigkeiten in den Bereich ihrer Untersuchungen; — Buys-Ballot, Buliginsky und Timberg beobachteten einige Salzlösungen. Als Beobachtungsmethode wurde meistens die Messung der Steighöhe in Capillarröhren angewandt. Buys-Ballot bestimmte die zum Abreissen

---

1) Pogg. Ann. Bd. 160. 1877.
2) Wied. Ann. 17. 1882.
3) Wied. Ann. 21. 1884.
4) Journ. f. pract. Chem. N. F. B. 31. 1885.
5) Pogg. Ann. Bd. 70 1847.
6) Pogg. Ann. 71. 1847.
7) Pogg. Ann. 72. 1847.
8) Pogg. Ann. 101, 102. 1857.
9) Pogg. Ann. 134. 1868.
10) Pogg. Ann. Ergb. 8. 1877.
11) Lieb. Ann. d. Chem. 1884.
12) Wied. Ann. 30. 1887.

von Adhäsionsplatten nothwendigen Gewichte, Sondhauss die Tragkraft flüssiger Lamellen, Timberg das Gewicht abgefallener Tropfen und beobachtete ausserdem die Form flacher Luftblasen.

Ueber den gleichzeitigen Einfluss der Concentration und der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Salzlösungen sind keine eingehenderen Untersuchungen angestellt worden. Timberg versprach dieselben auszuführen; da jedoch bis jetzt von ihm eine Arbeit über diesen Gegenstand meines Wissens noch nicht erschienen ist, habe ich mir diese Untersuchungen zur Aufgabe gemacht. —

II.

Bei seinen Versuchen, die kleinsten Transversalwellen der Flüssigkeiten betreffend, machte L. Matthiessen[1]) die Beobachtung, dass sich die, auf der Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten mittels zweier, an den Enden der Zinken einer Stimmgabel befindlichen Nadeln erregten Wellen bei gleicher Breite nicht mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzten; er suchte diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass er eine Abhängigkeit dieser Wellen von der specifischen Cohäsion der Flüssigkeiten annahm. Bald darauf stellte Sir William Thomson[2]) aus hydrokinetischen Betrachtungen ein Gesetz über die Wellenbewegung auf Flüssigkeiten unter dem gleichzeitigen Einfluss der Schwere und Oberflächenspannung auf. — Bezeichnet v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, n die Wellenzahl pro Secunde, λ die Wellenbreite, g die Gravitationsconstante und T die Constante der specifischen Cohäsion in cmgr., so lautet das Thomson'sche Gesetz:

$$v^2 = n^2 \lambda^2 = g\left(\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda} T\right) \qquad (1$$

Eine ausführlichere Ableitung dieses Gesetzes, als Thomson sie gegeben hat, sowie eine Angabe der einschlägigen Litteratur findet sich bei O. Riess.[3]) Das Thomson'sche Gesetz zerfällt in zwei Theile. Der erste Theil

$$n^2 \lambda = \frac{g}{2\pi} \qquad (2$$

gilt für solche Wellen, welche (für Wasser) eine grössere Breite als 10 cm haben und hauptsächlich unter dem Einflusse der Schwere stehen. Der zweite Theil

$$n^2 \lambda^3 = 2\pi g T. \qquad (3$$

1) Pogg. Ann. 134. 1868.
2) Phil. Mag. (4) 42. S. 371.
3) Exners Repert. d. Phys. 1890.

erstreckt sich auf Wellen, welche (für Wasser) eine geringere Breite als 0,3 cm. haben und vorwiegend dem Einflusse der Oberflächenspannung unterworfen sind. Das ganze Gesetz bezieht sich auf die dazwischen liegenden Wellen. Scott Russel nennt diese Wellenarten: Wellen erster, zweiter und dritter Ordnung, letztere auch Capillarwellen. Thomson stellte seine Gleichung nur für Wasserwellen auf und führte für T nach Versuchen von Gay-Lussac[1]) den Werth 0,074 cmgr. ein.

Das Thomson'sche Gesetz entbehrte lange Zeit einer genauen experimentellen Bestätigung. L. Matthiessen[2]) gab dieselbe nach langen Vorarbeiten im Jahre 1889 und zeigte zu gleicher Zeit, dass dieses Gesetz überhaupt dazu dienen kann, die specifische Cohäsion von Flüssigkeiten zu bestimmen. Er beschäftigte sich hauptsächlich mit Wellen dritter Ordnung, welche er auf der Flüssigkeitsoberfläche mittels Stimmgabeln erregte.[3])

Um etwaigen Einwänden über die Isoperiodicität der Schwingungen der erregenden festen Körper und der Flüssigkeiten von vornherein zu begegnen, musste ausserdem bewiesen werden, dass die Schwingungen der Stimmgabel N und der Moleküle n völlig isoperiodisch seien. Dieses wurde durch die Beobachtung der Wanderung der Interferenzlinien zwischen den Spitzen zweier Stimmgabeln von verschiedener, aber nahezu gleicher Schwingsungzahl nachgewiesen.[4]) Benutzt wurden Stimmgabeln von 128 bis 1024 Schwingungen pro Secunde und durch Messung der Wellenbreiten λ sowohl die Gültigkeit des Thomson'schen Gesetzes bewiesen, als auch die Oberflächenspannung einiger Flüssigkeiten bestimmt.

Da die Grösse T von der Temperatur abhängig ist, gilt das Gesetz nur bei constanter Temperatur. Diese Abhängigkeit wiess O. Riess[5]) nach und brachte eine Korrektion für Wasserwellen an. Gestützt auf die genannten beiden Arbeiten, durch welche die Gültigkeit des Thomson'schen Gesetzes und seine Brauchbarkeit zur Bestimmung der specifischen Cohäsion bewiesen worden war, konnte ich meine Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur und der Concentration auf die Oberflächenspannung nach der von Herrn Prof. Dr. L. Matthiessen angegebenen Methode ausführen.

---

1) Laplace, Mécanique céléste. Supplement à tome X.

2) Wied. Ann. 38. 1889.

3) Da ich dieselbe Beobachtungsmethode anwandte, werde ich die Einzelheiten im nächsten Kapitel angeben.

4) L. Matthiessen, Wied. Ann. 38. 1889. vergl. Wied. Ann. 32. 1887.

5) Riess. l. c.

Aus Formel 1 ergibt sich:

$$T = \frac{n^2 \lambda^3}{2 \pi g} - \frac{\lambda^2}{4 \pi^2}. \quad (4$$

Und aus 3

$$T = \frac{n^2 \lambda^3}{2 \pi g} \quad (5$$

Bei Wellen, welche mit Stimmgabeln bis 230 Schwingungen erregt werden, ist Gleichung 4. zur Berechnung von T anzuwenden. Hat die Stimmgabel über 230 Schwingungen, so gilt für T Gleichung 5, da man annehmen kann, dass die durch dieselbe erregten Wellen nur unter dem Einflusse der Oberflächenspannung stehen. Der Einfachheit halber werde ich für T, die Constanten der specifischen Cohäsion, in dieser Arbeit die Bezeichnung „Oberflächenspannung" anwenden.

III.

Matthiessen gibt zwei Methoden an, um die durch schwingende Stimmgabeln erregten Wellen zu beobachten.

1) Beobachtung der stehenden Interferenzlinien,

2) Beobachtung der Augenblicksbilder der fortschreitenden primären Wellen.

Da bei der zweiten Methode das Bild der Wellen auf den polierten Zinken der Stimmgabel beobachtet wird, diese sich aber bei höheren Temperaturen leicht beschlagen, so konnte bei meinen Untersuchungen nur die erste Methode in Betracht kommen. Bei dieser werden an beiden Zinken der erregenden Stimmgabel Stifte befestigt. Zwischen den Zinken entstehen auf der Flüssigkeitsoberfläche stehende Wellen, deren Knoten und Bäuche sich durch die Spiegelwirkung gekrümmter Flächen als dunkle und helle Linien abzeichnen.

Ist d der Abstand zweier beliebiger Knotenlinien, m die Anzahl der Linien zwischen denselben, so ist die Wellenbreite:

$$\lambda = \frac{2\,d}{m+1}.$$

Die Ausführung der Experimente war folgende: Als Stativ für die Stimmgabel diente ein grosses, schweres Holzgestell (Fig. 1), auf welchem zugleich das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und die übrigen erforderlichen Instrumente aufgestellt wurden. Der mittlere Balken kann gehoben und gesenkt und in jeder Stellung durch eine Klemmschraube festgehalten werden. Die Stimmgabel wird in eine Höhlung an dem unteren Ende dieses Balkens gesteckt und daselbst durch eine Schraube festgeklemmt. Sie darf nicht auf dem

Holze selbst aufliegen, da sie sonst beim Anschlagen ins Schwanken gerät, sondern muss in einem Futter von nachgiebigem Material stecken. Ich benutzte hierzu harten Kork. Da die Gültigkeit des Thomson'schen Gesetzes von Matthiessen für Stimmgabeln von 8 bis 1024 Schwingungen bewiesen ist, konnte ich mich auf Anwendung einer Stimmgabel beschränken und wählte zur Vereinfachung der Rechnung eine bereits von Matthiessen benutzte, von Appunn in Hanau verfertigte Stimmgabel von 256 Schwingungen pro Secunde.

Die Stimmgabel wurde mittels eines Filzhammers mit Fischbeinstiel angeschlagen, und zwar zur Vermeidung von Obertönen am unteren Ende. Dieser einfachen Erregungsweise möchte ich vor der elektromagnetischen, welche einen sehr komplizirten Apparat, vor allem aber vollständigen Isochronismus der erregenden und erregten Stimmgabel erfordert, den Vorzug geben. Die zur Beobachtung günstigste Amplitude zu erzielen, gelingt nach einiger Uebung leicht.

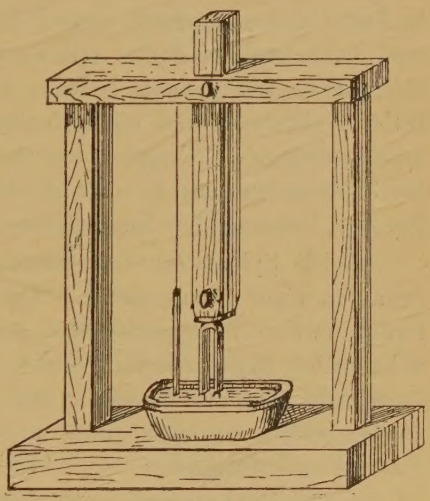

Fig. 1.

An beide Zinken der Stimmgabel wurden mittels Klebwachs, einem Gemenge von Wachs und Terpentin, feine Stahlnadeln befestigt. Reines Wachs hält nicht gut, und springen namentlich in der Kälte die Stifte leicht ab. Die von Riess vorgeschlagenen Stifte aus Aluminium, welche den Zweck haben, den Abstand der Erregungscentra zu vergrössern, benutzte ich aus zwei Gründen nicht. Erstens erhält ein solches System leicht Eigenbewegung, welche die zur Schwingungszahl der Stimmgabel gehörende Wellenbreite verändert; zweitens werden durch die an den Streben befestigten Platten die Wellen in der Richtung der Wellenbewegung fortgeschoben und hierdurch die Interferenzlinien auf einer grösseren Strecke undeutlich. Die Zinken meiner Stimmgabel hatten einen äuseren Abstand von 22,5 mm, welcher zur Beobachtung hinreichend genügte.

Die Messung der Knotenlinien der stehenden Interferenzwellen wurde stets an der Oberfläche der Flüssigkeit vorgenommen. Als Messinstrument benutzte ich ein gewöhnliches mit Nonius versehenes Pachymeter, an dem ich zwei lange Spitzen anbrachte. Diese wurden auf zwei beliebige Knotenlinien eingestellt, die zwischenliegenden dunklen

Linien gezählt und aus dem Abstande der Spitzen nnd der Anzahl der Linien die Wellenbreiten berechnet. Matthiessen und Riess fixierten die Knotenlinien mittels eines Zirkels; der Abstand der beiden Zirkelspitzen wurde nach jeder Einstellung auf einem Maassstabe abgestochen. Dem gegenüber bietet die Einführung des Pachymeters als Messinstrument wesentliche Vorteile. Sie erleichtert die überaus schwierige Zählung der Knotenlinien, erlaubt grössere Genauigkeit der Messung und gestattet ein schnelleres Arbeiten, welches namentlich bei höheren Temperaturen notwendig ist. Das Pachymeter war in einer Korkführung verschiebbar in einem Stativ festgeklemmt. Zuerst wurde die feste Spitze auf eine Knotenlinie eingestellt, dann das Pachymeter im Stativ durch Anziehen einer Schraube in dieser Stellung festgehalten und die bewegliche Spitze auf verschiedene Knotenlinien gestellt. Die Entfernung der beiden Spitzen konnte am Nonius direkt bis auf 0,1 mm abgelesen und bis 0,05 mm geschätzt werden; die Anzahl der zwischenliegenden Knotenlinien differierte von 5 bis 16. Nach 2 bis 3 Messungen wurde auch die feste Spitze wieder anders eingestellt. Bei der Messung der Knotenlinien ist noch folgendes zu beachten:

1) Die Spitzen an der Stimmgabel und am Pachymeter müssen genau in einer Ebene stehen. Die Knotenlinien, welche durch Interferenz zweier fortschreitenden Kreiswellensysteme entstehen, haben bekanntlich hyperbolische Form.[1]) Der Abstand der einzelnen Knotenlinien von einander ist daher nur in der Verbindungslinie der beiden Erregungscentra gleich gross, und müssen darum die Messungen in dieser Linie stattfinden.

2) Die Pachymeterspitzen müssen genau gleichen, möglichst geringen Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche haben, da sonst grössere Fehler in Folge einer Parallaxe eintreten.

3) Da in der Nähe der Stimmgabelspitzen die Flüssigkeit in der Richtung der Bewegung fortgeschoben wird, erscheinen die ersten Wellen vergrössert; sie dürfen nicht mitgemessen werden.

4) Es empfiehlt sich, die Spitzen so wenig wie möglich in die Flüssigkeit einzutauchen; je geringer die Berührung beider ist, um so schmaler erscheinen die Knotenlinien und desto sicherer ist die Einstellung der Pachymeterspitzen.

Bemerkenswert ist die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes auf die Interferenzerscheinungen. Bei direkter Bestrahlung erscheinen die Knotenlinien als breite, matte Streifen, die Bäuche als feine glitzernde Linien. Eine genaue Fixierung der Knotenlinien an der Oberfläche der Flüssigkeit ist deshalb unmöglich, jedoch erscheinen die Schatten

[1]) Die Abbildung findet sich Wied. Ann. 32. 1887.

der Knotenlinien scharf ausgeprägt auf dem Boden des Gefässes. Abgesehen von der sehr schädlichen Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Augen ist die Messung auf dem Boden des Gefässes nicht thunlich, weil in Folge der Erwärmung durch die Sonne die Wellen verkleinert werden. Ueberhaupt erschwert allzuhelle Beleuchtung die Beobachtung sehr; am besten eignet sich als Beobachtungsraum ein helles, gegen Norden gelegenes Zimmer.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein grosses Gefäss aus weissem Porzellan gegossen. Dieses muss hinreichende Breite und Tiefe haben, damit nicht durch Reflexion der Wellen an den Wänden und Reibung am Boden Fehler eintreten. Die Flüssigkeit wurde in der gewünschten Temperatur in das Gefäss gebracht und die Temperatur durch Vermischen mit kälterer resp. wärmerer Flüssigkeit konstant gehalten. — Bis zu 6 ° C. bietet diese Methode einige Schwierigkeit und habe ich mir hier auf eine andere Weise geholfen, welche ich an entsprechender Stelle beschreiben werde. Die mittleren Temperaturen bis 35 ° C. lassen sich durch Mischen ganz genau darstellen und halten sich, wenn man die Zimmertemperatur demgemäss reguliert, hinreichende Zeit, um mehrere Ablesungen zu machen. Die höheren Temperaturen kann man nach einiger Uebung bis auf + 0,5 ° C. erreichen resp. die Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren bis in die Nähe des gewünschten Grades erkalten lassen. Ich setzte meine Versuche ebensoweit unterhalb der Temperatur, bei der ich beobachten wollte, fort, als ich oberhalb zu messen begonnen hatte. Dieses Intervall betrug im Maximum $\pm$ 0,3 ° C., und habe ich diesen Unterschied bei der Berechnung vernachlässigt. Die Temperaturen wurden mit einem Thermometer abgelesen, welches 0,2 ° C. anzeigte; dasselbe wurde in einiger Entfernung von der Stimmgabel in die Flüssigkeit gehängt. Da nach je 2 bis 3 Ablesungen die Flüssigkeit durchgerührt wurde, konnte ich während der kurzen Beobachtungszeit die Wärme der ganzen Flüssigkeit wohl als konstant annehmen.

IV.

Die von mir angewandte, von Herrn Prof. Dr. L. Matthiessen angegebene Methode zur Ermittelung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bietet den andern bisher benutzten Methoden gegenüber bedeutende Vortheile. Vor allem ist die Einfachheit der nothwendigen Apparate hervorzuheben. Eine gute Stimmgabel, das Haupterforderniss, kann leicht mit jeder gewünschten Schwingungszahl erhalten werden, und bestehen bekanntlich viele akustische und graphische Methoden, um diese zu controlliren. Zugleich lässt sich die Messung der Wellenbreiten mit jeder Genauigkeit ausführen, soweit unsere

heutigen Messinstrumente es erlauben. Die Reinhaltung der die Flüssigkeit enthaltenden Gefässe, welche bei allen übrigen Methoden die grösste Schwierigkeit bietet und Veranlassung zu den meisten Fehlern gibt, ist bei dieser Methode sehr leicht. Es genügt, das vorher mit verdünnter Salzsäure und Fliesspapier gereinigte Gefäss mit destillirtem Wasser auszuspülen und zu trocknen. Ferner kann die Oberflächenhaut jederzeit erneuert werden. Diese Erneuerung ist höchst nothwendig; in Folge des Einflusses der Luft tritt bei längerem Stehen der Flüssigkeit eine Verunreinigung der Oberfläche ein, welche ein Sinken der Wellenbreite veranlasst. Diese Erscheinung ist oftmals beobachtet worden. Ich führte sie absichtlich herbei, indem ich sowohl luftfreie, wie lufterfüllte Flüssigkeit bei constanter Temperatur von 15° C. längere Zeit ohne umzurühren stehen liess und nur von 10 zu 10 Minuten eine Ablesung machte. Ein sehr bemerkbares Sinken der Oberflächenspannung, welches vielleicht eine Folge der Stäubchen und Mikroorganismen in der Luft ist, trat in gleicher Weise bei lufterfüllten und durch vorheriges Kochen von Luft befreiten Flüssigkeiten ein. Nach Erneuerung der Oberflächenhaut erhob sich die Wellenbreite bei beiden wieder zur erst beobachteten Höhe[1]). Diese Untersuchungen wurden angestellt, bevor ich zu dem eigentlichen Thema meiner Arbeit überging. Bei meinen späteren Untersuchungen habe ich, wie auch Volkmann, nur mit lufterfüllten Flüssigkeiten gearbeitet, da der Einfluss des Luftgehaltes noch nicht bekannt ist und ich ausserdem ein Mischen mit Luft nicht hätte verhindern können. Während bei andern Methoden diese Erneuerung der Oberflächenhaut während des Versuches nicht möglich ist, konnte ich dieselbe durch Umrühren und Umgiessen nach Belieben vollziehen und habe sie während meiner Untersuchungen nie unterlassen.

Neben diesen Vortheilen haften der Methode auch einige Nachtheile an, von denen jedoch die meisten allen Methoden gemeinsam sind. Zur Untersuchung sind mindestens 2 l Flüssigkeit nothwendig, während bei andern Methoden einige Cubikcentimeter hinreichen. Flüssigkeiten von grosser Viscosität können nicht untersucht werden, da die Wellen auf ihnen sich nicht erregen lassen resp. nicht bemerkbar werden. Bei steigender Temperatur wird die Beobachtung durch die aufsteigenden Dämpfe sehr erschwert und bei ungefähr 70—80° C. fast unmöglich. Der Untersuchungsbereich ist also ziemlich beschränkt.

---

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass die Annahme von Hagen (Abh. der kgl. Akad. d. Wissenschaften, Berlin 1845) und Riess, luftfreies Wasser habe eine geringere Oberflächenspannung als lufterfülltes, dadurch hervorgerufen worden ist, dass sich die Oberfläche des ausgekochten Wassers während des Abkühlens verunreinigte.

Von diesen Nachtheilen abgesehen, kann ich wohl behaupten, dass diese Art der Untersuchung für die Bestimmung der Oberflächenspannung wässeriger Salzlösungen die geeignetste und sicherste ist.

V.

A. Destillirtes Wasser.

Ueber den Werth meiner Methode musste die Untersuchung von destillirtem Wasser entscheiden. Matthiessen hatte folgende Constanten gefunden:

Flüssigkeit	t^0 C.	T [cmgı]
Quecksilber	15°—20°	0,0366
Destillirtes Wasser . . .	15°—20°	0,074
Absoluter Alkohol (99%) .	15°—20°	0,0366
Absoluter Schwefeläther .	12°	0,0302
Schwefelkohlenstoff . . .	12°	0,0334

Von diesen Werthen stimmt nur der für Wasser mit den durch andere Methoden erhaltenen überein, namentlich weicht die Bestimmung der Oberflächenspannung von Quecksilber von den früheren bedeutend ab. Zeigte sich nun keine Aehnlichkeit zwischen der Abnahme der durch Bestimmung von λ sich ergebenden Werte von Wasser in Folge der Temperatur mit den von andern Beobachtern auf verschiedene Weise gefundenen gleichen Gesetzen, so musste die Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung verworfen werden.

Ich benutzte lufterfülltes destillirtes Wasser, welches ich aus der hiesigen Universitätsapotheke von Dr. Brunnengräber bezog. Es kostete grosse Mühe, absolut reines Wasser zu erhalten, und musste ich nach zweimonatlichem Arbeiten die erhaltenen Resultate verwerfen, als ich bei einer neuen Menge Wasser viel höhere Werthe als vorher fand. Ob dieses Wasser absolut rein war, konnte ich nicht entscheiden; ich habe mit demselben die Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung durchgeführt und gebe in untenstehender Tabelle die gefundenen Werthe an.

Da die Messungen im Winter vollzogen wurden, war es mir leicht, beim Gefrierpunkte und bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen. Um das Wasser beständig auf dem Gefrierpunkte zu halten, benutzte ich folgenden Kunstgriff; ich liess destillirtes Wasser in einer Porzellanschüssel gefrieren, entfernte dann einen Theil der oberen Eisdecke und untersuchte so gleichsam in einer Schüssel aufs Eis. Von Zeit zu Zeit wurde durch Umrühren die Oberflächenhaut erneuert. Die Unter-

suchungen wurden theils im Freien, theils im ungeheizten Zimmer ausgeführt. Bei den Messungen der höheren und mittleren Temperaturen arbeitete ich in einem geheizten Zimmer von 15—25° C. Die graphische Darstellung zeigt, dafs bei 8° C. die Kurve der Aenderung von T ungefähr in eine Gerade übergeht. Ich stelle deshalb mit den aus $T = \frac{256^2 \lambda^3}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 981{,}4}$ berechneten Werthen die aus $T^1 = T_0 - bt$ berechneten zusammen. Die Constante b bezeichne ich in meiner Arbeit als Temperaturcoefficienten.

I. Aqua destillata.

t^0 C.	λ cm	T cmgr	T^1	Δ
0	0,1975	0,0823	—	—
4	0,1952	0,0791	—	—
8	0,1934	0,0769	0,0769	0,0000
15	0,1912	0,0744	0,0745	− 0,0001
25	0,1889	0,0716	0,0712	+ 0,0004
40	0,1833	0,0655	0,0662	− 0,0007
55	0,1795	0,0615	0,0612	+ 0,0003

Zur Berechnung der Werthe von 0 — 8° C. ergibt sich die Formel:

$$T = 0{,}0823 - 0{,}000915\,t + 0{,}00003\,t^2,$$

für die Werthe von 8—55° C.:

$$T = 0{,}07953 - 0{,}000333\,t.$$

Trage ich in einem Coordinatensystem die Temperatur als Abscisse, die Werthe von T als Ordinaten auf, so erhalte ich eine Curve, deren Neigung gegen die Abscissenaxe von 0—15° C. abnimmt und die zwischen 8 und 15° C. in eine Gerade übergeht, da die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung bald positiv, bald negativ sind. Die graphische Darstellung ergibt, dass die Oberflächenspannung von Wasser ihren grössten Werth bei 0° C. erreicht und nicht bei 4° C., dem Maximum der Dichte. Oberhalb und unterhalb der Nähe des Dichtemaximums findet eine stärkere Abnahme der Oberflächenspannung statt, als bei höheren Temperaturen; über 8° C. erfolgt die Abnahme nicht im Verhältniss der Dichte, sondern der Zunahme der Temperatur. Ich erhalte also durch meine Methode genau dieselben Gesetze, welche Brunner und Wolf durch Messung der Steighöhe in Capillarröhren gefunden haben.

Vergleiche ich die von früheren Beobachtern gefundenen Werthe[1]) mit meinen Resultaten, so stimmen nur die für 15° C. erhaltenen Zahlen einigermaassen überein. Der für 0° gefundene Werth ist beträchtlich höher als der durch Capillarröhren erhaltene, stimmt aber annähernd überein mit den durch das Gewicht abgefallener Tropfen und Beobachtung von Luftblasen gefundenen Werthen. Obwohl ich nun dieselben Gesetze gefunden habe, wie sie nach andern Methoden sich ergaben, ist eine Uebereinstimmung der einzelnen, für gleiche Temperaturen erhaltenen Werthe nicht vorhanden, sogar der Temperaturcoefficient ist verschieden. Wie die Zusammenstellung der bis jetzt gefundenen Werthe für T_0 und b bei Timberg zeigt, sind nicht einmal nach derselben Methode gleiche Resultate erzielt worden, geschweige denn nach verschiedenen. Ich werde auf diesen Punkt am Schlusse meiner Arbeit zurückkommen.

B. Wässerige Salzlösungen.

Bei der Auswahl der Salze, deren Lösungen ich untersuchen wollte, beschränkte ich mich auf die Chloride von Calium, Natrium, Ammonium, Calcium, Barium, Strontium und Magnesium. Von jedem Salze untersuchte ich vier Lösungen, die je 5, 10, 15 und 20 g wasserfreies Salz auf 100 cbcm Wasser enthielten. Die Salze waren als chemisch rein von Dr. Brunnengräber in Rostock bezogen. Da das specifische Gewicht in dem Thomson'schen Gesetze nicht vorkommt, wandte ich keine besondere Mühe auf die Bestimmung desselben und bestimmte es mit der Mohr'schen Wage; als Einheit gilt Wasser bei 15° C. Bei Chlormagnesium konnte ich wegen der hygroskopischen Eigenschaft des Salzes den Procentgehalt nicht genau feststellen und musste mich damit begnügen, die Lösungen in dem Verhältnisse 1 : 2 : 3 : 4 darzustellen. —

Grosse Schwierigkeit bot die Untersuchung von Chlorammonium. So lange Metalltheile mit der Flüssigkeit in Berührung kamen, war keine Constanz der Wellenbreite zu bemerken. Fast nach jedem Umrühren ergaben sich andere Resultate; mehrfach kam es vor, dass eine Lösung bei höherer Temperatur grössere Werthe zeigte als bei niederer. Zu gleicher Zeit bemerkte ich, dass sich die Stimmgabel mit einem braungrünen Ueberzug bedeckte und durch die aufsteigenden Dämpfe so heftig angegriffen wurde, dass sich nach dem Reinigen an den beschlagenen Stellen kleine Vertiefungen zeigten. Ich schloss hieraus, dass eine Zersetzung der Lösung vielleicht in Folge eines galvanischen Stromes stattfände. Um diese zu verhindern und meine

1) Vgl. Traube, Journ. f. prakt. Chemie N. F. B. 31, 1885 und Timberg, Wied. Ann. 30, 1887.

Annahme zu prüfen, versah ich Stimmgabel und Pachymeter mit Hornspitzen und vermied jede Berührung von Metall und Flüssigkeit. Bei den mit diesen Instrumenten gemachten Messungen zeigten sich die vorerwähnten Erscheinungen nicht mehr. Inwieweit sonst die Substanz der Spitzen einen Einfluss auf die Flüssigkeit ausübt, kann ich nicht bestimmen, doch habe ich ausser bei Chlorammonium einen solchen nicht bemerkt. Die Temperatur der Salzlösungen wurde durch Mischen konstant gehalten. Bei niederen Temperaturen stellte ich in die Porzellanschüssel ein dünnwandiges mit Eis gefülltes Gefäss. Da ich nach Beendigung der Untersuchungen über destillirtes Wasser gezwungen war, meine Arbeiten einer Augenkrankheit wegen längere Zeit zu unterbrechen, konnte ich diese Untersuchungen, die in wärmerer Jahreszeit ausgeführt wurden, nicht bis zum Gefrierpunkte der einzelnen Salzlösungen ausdehnen und deshalb nicht genau untersuchen, ob dieselben ein ähnliches Verhalten wie Wasser zeigen. Bei einzelnen Salzlösungen fand ich jedoch bei der graphischen Darstellung so grosse Abweichungen der für die niederen Temperaturgrade gefundenen Werthe von T von einer Geraden, dass ich bei diesen eine solche Annahme machen zu dürfen glaubte. Weitere Untersuchungen müssen hierüber Klarheit zu schaffen.

Ich führe jetzt die Resultate meiner Messungen an. t bedeutet die Temperatur, gemessen nach Celsius, λ die beobachtete Wellenlänge in Centimeter, T die aus der Formel $T = \frac{256^2 \lambda^3}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 981{,}4}$, T' die aus $T = T_0 - bt$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthe der Oberflächenspannung in Centimetergrammen; Δ ist die Differenz zwischen beiden. Der Werth von λ ist bei jeder Temperatur das Mittel aus 40—60 Einzelbeobachtungen.

II. Chlorkalium.

1. Lösung.

5 g in 100 cbcm Wasser. $SG = 1{,}0300$.

t	λ	T	T'	Δ
6	0,1814	0,0635	0,0629	+ 0,0006
15	0,1800	0,0620	0,0616	+ 0,0004
25	0,1783	0,0603	0,0601	+ 0,0002
35	0,1764	0,0584	0,0587	— 0,0003
45	0,1749	0,0569	0,0572	— 0,0003
55	0,1731	0,0552	0,0557	— 0,0005

$T_0 = 0{,}06379 \cdot — \cdot b = 0{,}000146.$

2. Lösung.

10 g in 100 cbcm Wasser — $SG = 1{,}0590$

t	λ	T	T'	Δ
4	0,1788	0,0608	0,0609	— 0,0001
15	0,1775	0,0595	0,0594	+ 0,0001
25	0,1761	0,0581	0,0580	+ 0,0001
35	0,1746	0,0566	0,0566	0,0000
45	0,1731	0,0551	0,0552	— 0,0001
55	0,1718	0,0539	0,0539	0,0000

$T_0 = 0{,}06143 \cdot — \cdot b = 0{,}000137.$

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0904$.

	λ	T	T^1	Δ
4	0,1771	0,0591	—	—
9	0,1744	0,0563	0,0560	+ 0,0003
15	0,1733	0,0553	0,0556	— 0,0003
26	0,1727	0,0547	0,0548	— 0,0001
40	0,1716	0,0537	0,0538	— 0,0001
55	0,1708	0,0530	0,0528	+ 0,0002

$T_0 = 0{,}05665 \quad b = 0{,}00070.$

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}1250$.

t	λ	T	T^1	Δ
5	0,1712	0,0533	0,0531	+ 0,0002
10	0,1710	0,0532	0,0529	+ 0,0003
15	0,1702	0,0524	0,0526	— 0,0002
25	0,1696	0,0519	0,0522	— 0,0003
40	0,1692	0,0515	0,0515	0,0000
55	0,1687	0,0510	0,0508	+ 0,0002

$T_0 = 0{,}05339 \quad b = 0{,}000046$

III. Chlornatrium.

1. Lösung.

5 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0342$.

t	λ	T	T^1	Δ
3,5	0,1875	0,0701	—	—
10	0,1848	0,0671	—	—
15,5	0,1823	0,0644	0,0645	— 0,0001
25	0,1803	0,0623	0,0622	+ 0,0001
40	0,1766	0,0586	0,0586	0,0000
55	0,1729	0,0549	0,0549	0,0000

Für 0—15° C ist $T = 0{,}07167 - 0{,}000437\,t$
für 15—55° C $T_0 = 0{,}06822$; $b = 0{,}000241$

2. Lösung.

10 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0790$

t	λ	T	T^1	Δ
4	0,1794	0,0614	—	—
15	0,1764	0,0584	0,0583	+ 0,0001
25	0,1749	0,0568	0,0569	— 0,0001
35	0,1732	0,0553	0,0552	+ 0,0001
45	0,1721	0,0542	0,0541	+ 0,0001
55	0,1706	0,0527	0,0527	0,0000

$T_0 = 0{,}06037 \quad b = 0\,000139.$

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0908$.

t	λ	T	T^1	Δ
3,5	0,1747	0,0567	—	—
15	0,1721	0,0542	0,0543	— 0,0001
26	0,1716	0,0537	0,0537	0,0000
35	0,1709	0,0531	0,0532	— 0,0001
45	0,1704	0,0526	0,0526	0,0000
55	0,1698	0,0521	0,0521	0,0000

$T_0 = 0{,}05507 \quad b = 0{,}000054$

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}1353$.

t	λ	T	T^1	Δ
4	0,1698	0,0521	0,0522	— 0,0001
15	0,1694	0,0517	0,0517	0,0000
25	0,1691	0,0514	0,0512	+ 0,0002
35	0,1684	0,0508	0,0508	0,0000
45	0,1679	0,0504	0,0504	0,0000
55	0,1673	0,0498	0,0499	— 0,0001

$T_0 = 0{,}05235 \quad b = 0{,}000044.$

IV. Chlorammonium.

1. Lösung.

5 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0146$.

t	λ	T	T^1	Δ
4,5	0,1870	0,0696	0,0694	+ 0,0002
15	0,1847	0,0670	0,0669	+ 0,0001
25	0,1824	0,0645	0,0645	0,0000
35	0,1799	0,0619	0,0622	— 0,0003
45	0,1778	0,0597	0,0597	0,0000
55	0,1758	0,0577	0,0574	+ 0,0003

$T_0 = 0{,}07044 - \cdot - b = 0{,}000237$

2. Lösung.

10 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0290$.

t	λ	T	T^1	Δ
7,5	0,1850	0,0673	0,0672	+ 0,0001
15	0,1836	0,0658	0,0658	0,0000
25	0,1818	0,0639	0,0639	0,0000
35	0,1800	0,0621	0,0620	+ 0,0001
45	0,1783	0,0602	0,0602	0,0000
55	0,1764	0,0583	0,0583	0,0000

$T_0 = 0{,}06862 - \cdot - b = 0{,}000187$.

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0420$.

t	λ	T	T^1	Δ
4	0,1857	0,0681	0,0680	+ 0,0001
15	0,1847	0,0670	0,0670	0,0000
25	0,1838	0,0660	0,0660	0,0000
35	0,1827	0,0648	0,0649	— 0,0001
45	0,1818	0,0639	0,0639	0,0000
55	0,1811	0,0632	0,0630	+ 0,0002

$T_0 = 0{,}06849 - \cdot - b = 0{,}000100$.

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0536$.

t	λ	T	T^1	Δ
4	0,1841	0,0664	0,0663	+ 0,0001
15	0,1833	0,0655	0,0655	0,0000
25	0,1826	0,0647	0,0648	— 0,0001
35	0,1819	0,0640	0,0640	0,0000
45	0,1813	0,0634	0,0633	+ 0,0001
55	0,1804	0,0624	0,0626	— 0,0002

$T_0 = 0{,}06664 - \cdot - b = 0{,}000074$.

V. Chlorcalcium.

1. Lösung.

5 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0283$.

t	λ	T	T^1	Δ
5	0,1831	0,0653	0,0659	— 0,0006
15	0,1818	0,0639	0,0638	+ 0,0001
25	0,1801	0,0621	0,0617	+ 0,0004
35	0,1784	0,0603	0,0595	+ 0,0008
45	0,1753	0,0573	0,0574	— 0,0001
55	0,1726	0,0547	0,0553	— 0,0006

$T_0 = 0{,}06700 - \cdot - b = 0{,}000213$.

2. Lösung.

10 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0571$.

t	λ	T	T^1	Δ
5	0,1800	0,0620	0,0621	— 0,0001
15	0,1780	0,0600	0,0602	— 0,0002
25	0,1768	0,0588	0,0584	+ 0,0004
35	0,1748	0,0568	0,0565	+ 0,0003
45	0,1722	0,0543	0,0546	— 0,0003
55	0,1705	0,0527	0,0527	0,0000

$T_0 = 0{,}06305 - \cdot - b = 0{,}000187$.

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1.0934$.

t	λ	T	T^1	Δ
3.6	0.1771	0,0591	0,0591	0,0000
15	0,1753	0,0573	0,0573	0,0000
25	0,1735	0,0555	0,0556	— 0.0001
35	0.1718	0,0539	0,0539	0.0000
45	0,1699	0,0522	0,0522	0,0000
55	0,1686	0,0510	0,0506	+ 0,0004

$T_0 = 0{,}05979 - \cdot - b = 0{,}000168.$

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}1152$.

t	λ	T	T^1	Δ
3,6	0.1742	0,0562	0,0564	— 0,0002
15	0,1729	0,0553	0,0548	+ 0,0005
25	0,1711	0,0533	0,0533	0,0000
35	0,1691	0,0514	0,0517	— 0,0003
45	0,1676	0,0500	0,0502	— 0,0002
55	0,1665	0,0491	0,0488	+ 0,0003

$T_0 = 0{,}05702 - \cdot - b = 0{,}000149.$

VI. Chlorbarium.

1. Lösung.

5 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0372$.

t	λ	T	T^1	Δ
5	0,1810	0,0630	0,0630	0,0000
15	0.1792	0,0612	0,0612	0,0000
25	0,1775	0.0595	0,0593	+ 0,0002
35	0,1752	0,0572	0,0574	— 0,0002
45	0,1730	0,0551	0,0555	— 0,0004
55	0,1718	0,0540	0,0536	+ 0,0004

$T_0 = 0{,}06399 - \cdot - b = 0{,}000189.$

2. Lösung.

10 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0772$.

t	γ	T	T^1	Δ
6	0,1752	0,0572	0,0573	— 0,0001
16	0,1745	0,0564	0,0559	+ 0,0005
25	0,1720	0,0541	0,0544	— 0.0003
35	0,1700	0,0522	0,0528	— 0,0006
45	0,1689	0,0512	0,0512	0,0000
55	0,1676	0,0500	0,0497	+ 0,0003

$T_0 = 0{,}05828 - \cdot - b = 0{,}000156.$

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}1110$.

t	λ	T	T^1	Δ
6	0,1727	0,0548	0,0547	+ 0,0001
17	0,1716	0,0537	0,0537	0,0000
25	0,1705	0,0527	0,0529	— 0,0002
35	0,1696	0,0519	0,0520	— 0,0001
45	0,1688	0,0511	0,0511	0,0000
55	0,1670	0,0503	0,0502	— 0,0001

$T_0 = 0{,}05521 - \cdot - b = 0{,}000090.$

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}1509$.

t	λ	T	T^1	Δ
5,5	0,1696	0,0520	0,0520	0,0000
15	0,1687	0,0510	0,0512	— 0,0002
25	0,1677	0,0502	0,0503	— 0,0001
35	0,1671	0,0496	0,0495	+ 0,0001
45	0,1660	0,0486	0,0486	0,0000
55	0,1651	0,0478	0,0477	+ 0,0001

$T_0 = 0{,}05250 - \cdot - b = 0{,}000086.$

VII. Chlormagnesium.

1. Lösung.

5 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0175$.

t	λ	T	T_1	Δ
3,7	0,1849	0,0672	0,0669	+ 0,0003
15	0,1814	0,0639	0,0640	— 0,0001
25	0,1790	0,0610	0,0613	— 0,0003
35	0,1765	0,0585	0,0586	— 0,0001
45	0,1739	0,0560	0,0559	+ 0,0001
55	0,1711	0,0533	0,0532	+ 0,0001

$T_0 = 0{,}06802 - \cdot - b = 0{,}000270.$

2. Lösung.

10 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0365$.

t	λ	T	T^1	Δ
6	0,1836	0,0658	0,0652	+ 0,0006
15	0,1804	0,0625	0,0630	— 0,0005
25	0,1784	0,0602	0,0605	— 0,0003
35	0,1760	0,0580	0,0580	0,0000
45	0,1736	0,0556	0,0556	0,0000
55	0,1713	0,0535	0,0532	+ 0,0003

$T_0 = 0{,}06667 - \cdot - b = 0{,}000245.$

3. Lösung.

15 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0510$.

t	λ	T	T^1	Δ
4,3	0,1806	0,0626	0,0627	— 0,0001
15	0,1785	0,0605	0,0603	+ 0,0002
25	0,1761	0,0581	0,0580	+ 0,0001
35	0,1735	0,0556	0,0558	— 0,0002
45	0,1713	0,0535	0,0536	— 0,0001
55	0,1693	0,0516	0,0514	+ 0,0002

$T_0 = 0{,}06359 - \cdot - b = 0{,}000222.$

4. Lösung.

20 g in 100 ccm Wasser. $SG = 1{,}0630$.

t	λ	T	T^1	Δ
4	0,1781	0,0601	0,0600	+ 0,0001
15	0,1768	0,0588	0,0589	— 0,0001
25	0,1758	0,0577	0,0578	— 0,0001
35	0,1749	0,0569	0,0567	+ 0,0002
45	0,1736	0,0557	0,0557	0,0000
55	0,1725	0,0546	0,0546	0,0000

$T_0 = 0{,}06045 - \cdot - b = 0{,}000106.$

VI.

Ich gehe zur Discussion meiner Messungen über. Um die Resultate besser übersehen zu können, stelle ich hier nochmals das Nothwendigste zusammen. In den untenstehenden Tabellen bedeutet S den Salzgehalt der Lösung in Procenten auf 100, S' das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 15° C., T_0 und b die aus der Gleichung $T = T_0 - bt$ berechneten Werthe der Oberflächenspannung und des Temperaturcoefficienten. Wie ein Ueberblick der unter Δ aufgeführten Differenz zwischen T und T' zeigt, lassen sich die Aenderungen von T mit steigender Temperatur durch Geraden darstellen. Ich habe diese Geraden in ein Coordinatensystem eingetragen die Temperatur als Abscisse, die Oberflächenspannung als Ordinate. Um die Uebersicht nicht zu verwirren, habe ich für jedes Salz eine Tafel verfertigt; sämmtliche Tafeln haben denselben Maasstab. (Fig. 2—8.)

	S	S' bei 15°C.	T_0	b
1. Aqua destillata . .	0	1,0000	0,07953	0,000333
2. Chlorkalium . . .	5	1,0300	0,06379	0,000146
	10	1,0590	0,06143	0,000137
	15	1,0904	0,05665	0,000070
	20	1,1250	0,05339	0,000046
3. Chlornatrium . . .	5	1,0342	0,06822	0,000241
	10	1,0790	0,06037	0,000139
	15	1,0908	0,05507	0,000054
	20	1,1353	0,05235	0,000044
4. Chlorammonium . .	5	1,0146	0,07044	0,000237
	10	1,0290	0,06862	0,000187
	15	1,0420	0,06849	0,000100
	20	1,0536	0,06664	0,000074
5. Chlorcalcium . . .	5	1,0283	0,06700	0,000213
	10	1,0571	0,06305	0,000187
	15	1,0934	0,05979	0,000168
	20	1,1152	0,05702	0,000149
6. Chlorbarium . . .	5	1,0372	0,06399	0,000189
	10	1,0772	0,05828	0,000156
	15	1,1110	0,05521	0,000090
	20	1,1509	0,05250	0,000086
7. Chlormagnesium . .	5	1,0175	0,06802	0,000270
	10	1,0365	0,06667	0,000245
	15	1,0510	0,06359	0,000222
	20	1,0630	0,06045	0,000106

Diesen von mir gefundenen Werten füge ich noch zwei Beobachtungen von Buys-Ballot und Buliginsky hinzu; der erste untersuchte mittels Adhäsionsplatten, dieser mit Capillarröhren. Ich führe die Werthe ohne Reducirung an.

	S	S' bei 15°C.	T^0	b
1. Schwefelsaures Natron[1])		1,065	12,86	0,0632
		1,160	9,472	0,0274
2. Destillirtes Wasser .		0,99918		0,1980
3. Salpetersaures Kali[2]) .	14,63	1,0270		0,185 mm
	7,57	1,0465		0,174 „
	10,40	1,0657		0,171 „
	13,22	1,0862		0,135 „

1) Buys-Ballot, Pogg. Ann. 71, 1847 S. 186.
2) Buliginsky, Pogg. Ann. 134, 1868 S. 449.

Aus diesen Tabellen ergeben sich für die von mir untersuchten Salzlösungen folgende Gesetze:

1. Mit zunehmender Concentration nimmt die Oberflächenspannung ab, und es ist im allgemeinen bei geringerem Salzgehalt die Abnahme stärker als bei grossem Salzgehalte.

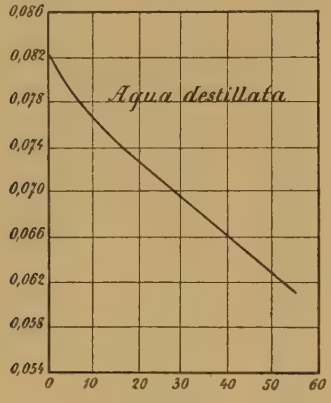

Fig. 2.

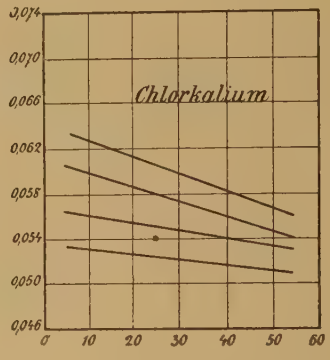

Fig. 3.

2. Die Oberflächenspannung der Lösung ist stets kleiner als die des Lösungsmittels.

3. Mit zunehmender Concentration nimmt der Temperaturcoefficient ab.

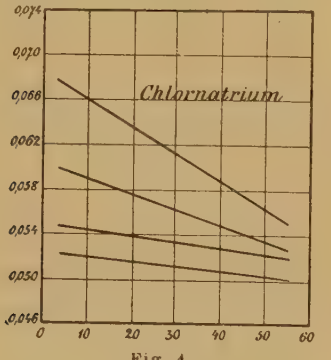

Fig. 4.

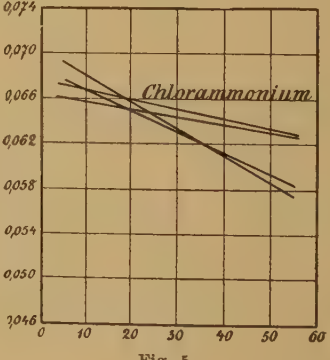

Fig. 5.

4. Die Abnahme des Temperaturcoefficienten ist bei gleicher Zunahme der Concentration bei Lösungen desselben Salzes verschieden.

5. Der Temperaturcoefficient ist bei verschiedenen Salzlösungen gleicher Concentration verschieden.

6. Irgend welche Gesetzmässigkeit bei der Abnahme des Temperaturcoefficienten mit steigender Concentration ist nicht zu erkennen.

Ob sich die unter 3—5 aufgestellten Sätze verallgemeinern und auf alle wässerigen Salzlösungen ausdehnen lassen, müssen fernere Untersuchungen zeigen. Die beiden angeführten Beobachtungen von Buys-Ballot und Buliginsky befolgen diese Gesetze. Weitere für mich brauchbare Resultate konnte ich in der Zahl der vorherigen Beobachtungen nicht finden.

Die von mir unter 1 und 2 aufgestellten Sätze sind bereits von Quincke, Volkmann, Rother und Traube für eine grosse Anzahl von Salzlösungen gefunden worden. Es zeigten sich freilich bei der Temperatur, bei denen sie ihre Untersuchungen anstellten, verschiedene Ausnahmen von diesen Gesetzen; so stiegen bei sehr starker Concentration bei $MgCl_2$ und K_2CO_3 die Werte der Oberflächenspannung für 15° C. wieder. Weit grössere Unregelmässigkeit zeigten bei den

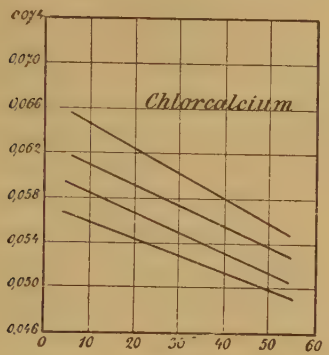

Fig. 6.

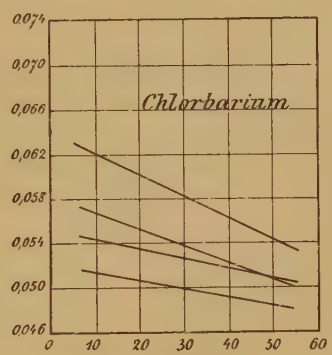

Fig. 7.

Untersuchungen durch Beobachtung der Steighöhe die Lösungen von NH_4Cl; ihre Oberflächenspannung wird sowohl höher als die des Lösungsmittels gefunden, als auch steigt dieselbe durchweg mit zunehmender Concentration. Ich finde weder das eine noch das andere; nach meinen Messungen verhalten sich die Lösungen von NH_4Cl ganz regelmässig. Ebenso sind die Werthe, welche Quincke durch Messung der Form flacher Luftblasen gefunden hat. Wasser $(a^2) = 16{,}83$, Chlorammoniumlösung S. G. = 1,0360, $(a^2) = 16{,}58$ und S. G. = 1,0758 $a^2 = 16{,}56$ völlig in den beiden Gesetzen gegeben.

Die graphische Darstellung zeigt eine höchst merkwürdige Erscheinung. Die Geraden, welche das Abnehmen der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur bei Lösungen desselben Salzes darstellen, convergiren und schneiden sich sogar. Durch Satz 1 und 3 ist diese Erscheinung völlig erklärt. Hieraus ergeben sich wichtige Folgerungen. Vor allem geht hieraus hervor, dass

der Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ein bedeutender ist, viel grösser, als er in der Theorie von Laplace[1]) und Poisson[2]) geschätzt wurde. Diese stellten den Satz auf, dass die Veränderung der Temperatur nur insoweit einen Einfluss auf die Cohäsion der Flüssigkeiten ausübe, als sie eine Veränderung der Dichte bewirke. Diese Annahme ist durch die bisherigen Arbeiten über den Einfluss der Temperatur, namentlich durch die Untersuchungen von Brunner und Wolf über das Verhalten von Wasser innerhalb des Intervalls von 0—8° C. widerlegt worden. Die Experimente haben gezeigt, dass die Capillarhöhe mit Erhöhung der Temperatur viel schneller abnimmt, als der Verminderung der Dichtigkeit entsprechen würde. Ebenso zeigen meine Versuche, dass die Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur nicht im Verhältnis der Abnahme der Dichte, sondern der Zunahme der Temperatur erfolgt. Laplace und Poisson stellten ihre Theorien auf, als noch keine Untersuchungen über Temperatureinflüsse gemacht worden waren. Ich darf mir nicht erlauben, ein Urtheil über den heutigen Werth dieser Theorien zu fällen, und wage es nicht, aus den wenigen bis jetzt angestellten Versuchen dieselben für ungültig zu erklären. Weitere eingehendere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit die Theorie noch im Stande ist, die Erscheinungen der Oberflächenspannung zu erklären oder wie dieselbe umgeformt werden muss, damit die Resultate der Theorie und der Beobachtung sich decken.

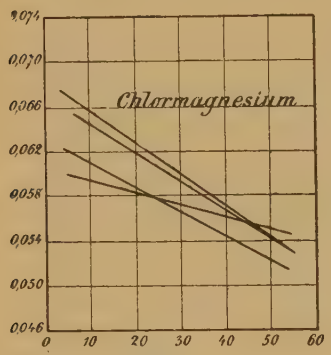

Fig. 8.

Aus meinen Versuchen folgt ferner, dass eine Vergleichung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bei 15° C. als Normaltemperatur unstatthaft ist, da bereits, wie die von andern untersuchten Lösungen von $MgCl_2$ und K_2CO_3 beweisen, der Einfluss der Temperatur innerhalb des kleinen Intervalls vom Gefrierpunkte bis 15° C., so gross ist, dass Erscheinungen auftreten, welche die bestehende Gesetzmässigkeit verdunkeln und Ausnahmen zu bilden scheinen, wo solche überhaupt nicht vorhanden sind. Schiff[3]) weist bereits darauf hin, dass eine Vergleichung der Cohäsionsconstanten der verschiedenen

1) Méc. cel. Supplement au X. livre T. IV, 1880.
2) Nouvelle théorie de l'action capillaire p. 106.
3) Lieb. Ann. der Chemie 1884.

Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur in Bezug auf unsere Thermometerskala niemals ein befriedigendes Resultat geben könne, weil sich hierbei die Flüssigkeiten nicht in physikalisch vergleichbaren Umständen befänden. Wenn auch innerhalb des von mir untersuchten Temperaturintervalles die Temperaturkurven in Geraden übergehen, so zeigen die Werthe für Wasser und Chlornatriumlösung, dass in der Nähe des Gefrierpunktes die Temperaturkurve keine gerade Linie mehr ist, sondern dass hier mit abnehmender Temperatur ein stärkeres Wachsen der Oberflächenspannung eintritt. In gleicher Weise ist anzunehmen, dass bei sehr hoher Temperatur die Abnahme keine lineare mehr ist. Dieses ergibt sich, wenn man die aus To und b berechnete Temperatur, bei welcher $T = 0$ ist, mit der wirklich gefundenen kritischen Temperatur vergleicht. Da man eine Untersuchung bei der kritischen Temperatur nicht anstellen kann, weil bei dieser $T = 0$ ist, bleiben nur zwei Punkte übrig, bei welchen man vergleichbare Werthe der Oberflächenspannung erhalten kann, der Gefrier- und der Siedepunkt. Schiff untersuchte eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte und fand wichtige Gesetze über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von dem Molekülar-Gewicht und der chemischen Constitution. Ob für wässerige Salzlösungen eine Untersuchung beim Siedepunkte zu klaren Gesetzen führen würde, möchte ich in Betracht von Satz 1 und 3 bezweifeln, auch ist eine solche Bestimmung mit den meisten bis jetzt bestehenden Beobachtungsmethoden unmöglich. Leichter ist die Untersuchung der Salzlösungen bei ihrem Gefrierpunkte. Diese lässt sich nach vielen Methoden ausführen und dürfte sich die von mir angewandte hierzu wohl gut eignen. Ausserdem befinden sich die Flüssigkeiten beim Gefrierpunkte ebenso gut in einem physikalisch vergleichbaren Zustande, wie beim Siedepunkte.

Ich komme zu dem letzten Ergebnisse meiner Arbeit. Die meisten bis jetzt nach den verschiedensten Methoden angestellten Versuche haben zu denselben Gesetzen über den Einfluss der Concentration und der Temperatur auf die Oberflächenspannung von Salzlösungen geführt. — Wie steht es dagegen mit den von den einzelnen Forschern als absolute Werthe angegebenen Zahlen? Ein Vergleich ergibt, dass nicht einmal die nach derselben Methode gefundenen Werthe numerisch übereinstimmen, sondern bereits in der zweiten Stelle bedeutende Differenzen aufweisen. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate weichen noch weit mehr von einander ab. Man hat sich vielfach bemüht, wenigstens die durch Beachtung der Steighöhe in Capillarröhren erhaltenen Werte auf einander zu reduciren; wie jedoch die Unterschiede zwischen den auf dieselbe Einheit reducirten Resul-

taten beweisen, sind alle derartigen Bestrebungen bis jetzt erfolglos geblieben. Versuche, welche mit einer Normalröhre von 1 mm Radius angestellt würden, könnten vielleicht zeigen, in wieweit die Werthe von den Instrumenten abhängen, mit denen sie erhalten worden sind. So lange aber diese Abhängigkeit noch nicht genau bestimmt ist, behält folgende Behauptung von C. Wolf[1]) Gültigkeit. — Die betreffende Stelle lautet: „Ich glaube, bewiesen zu haben, dass das von verschiedenen Beobachtern und besonders von Herrn Brunner gefundene Gesetz für die Abnahme der Capillarhöhe bei steigender Temperatur richtig ist, dass es aber unmöglich ist, dasselbe zu verallgemeinern und anzuwenden auf andere Röhren, als mit welchen die Versuche gemacht wurden". Wolf begnügte sich damit, die relativen Werthe zu vergleichen und aus diesen seine Schlüsse zu ziehen; ich wäre zu denselben Resultaten gekommen, wenn ich nur die für λ gefundenen Werthe mit einander verglichen hätte.

Wie die Versuche von Riess[2]) beweisen, zeigt die von mir angewandte Methode dieselbe Eigenthümlichkeit, wie die Methode der Messung der Steighöhe. Die Werthe, welche ich erhielt, werden sich nur wieder aus Beobachtungen ergeben, die mit einer Stimmgabel von 256 Schwingungen ausgeführt worden sind. Die Anwendung einer Stimmgabel von niederer Schwingungszahl wird zu kleinern, von höherer Schwingungszahl zu grössern Werten führen; für $n = \infty$ wird T ein Maximum. Wie aber immer die einzelnen Zahlen unter einander differiren, die sich aus denselben ergebenden Gesetze werden die gleichen sein. Der von Wolf aufgestellte Satz lässt sich also auf meine und überhaupt auf alle Methoden ausdehnen. — Die nach verschiedenen Methoden und bei gleicher Methode mit verschiedenen Instrumenten angestellten Untersuchungen über die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten führen zu denselben allgemeinen Gesetzen; jedoch ist es unmöglich, die auf diese Weise für dieselbe Flüssigkeit als absolute Werthe der Oberflächenspannung erhaltenen Zahlen mit einander zu vergleichen. Vergleichbare absolute Werthe sind uns

1) Pogg. Ann. 102, 1857 S. 594.

2) Exner's Rep. d. Phys. 1890. Während ich die Beobachtungsmethode und die von Riess benutzten Instrumente kannte, erfuhr ich die Resultate seiner Arbeit erst nach Abschluss meiner Versuche. Ich hätte es sonst nicht unterlassen, mehrere Stimmgabeln zu benutzen und seine Angaben zu controlliren, welche mit den Resultaten von Matthiessen, dass für dieselbe Temperatur $n\lambda^{3/2} = \text{const.}$ sei, im Widerspruch zu stehen scheinen.

bis heute noch unbekannt; wir kennen nur für eine willkürlich angenommene Temperatur (15° C) das relative Verhältnis der Oberflächenspannung der einzelnen Flüssigkeiten zu einander.

Die experimentellen Untersuchungen, welche dieser Abhandlung zu Grunde liegen, sind im physikalischen Institut der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Aufsicht des Herrn Professor Dr. L. Matthiessen ausgeführt worden.

Für die vielfachen Anregungen, welche mir derselbe im Laufe der Untersuchung hat zu Theil werden lassen, sowie für das lebhafte Interesse, das er dem Verlaufe dieser Arbeit schenkte, sei es mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer den besten Dank auszusprechen.